



УДК 669.187.2

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОТА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С МЕТАЛЛОМ, ПОКРЫТЫМ ЖИДКИМ ШЛАКОМ

В. В. Лакомский, Г. М. Григоренко

Рассмотрены кинетические закономерности взаимодействия азота газовой фазы с жидким металлом и шлаком в тройной системе газ–шлак–металл. Выведены кинетические зависимости, с помощью которых рассчитаны коэффициенты массопереноса для различных видов плавки.

Kinetic regularities of gas phase nitrogen interaction with molten metal and slag in ternary gas-slag-metal system are considered. Kinetic dependences are derived, which are used for calculation of coefficients of mass transfer for different types of melting.

Ключевые слова: азот; шлак; кинетика; растворимость; коэффициент массопередачи

Проблеме взаимодействия азота с жидким металлом и его роли в строении и формировании свойств металла заготовок или готового изделия посвящено большое количество работ. Необходимо только установить, как и почему азот из газовой фазы через жидкий шлак (присутствующий практически во всех металлургических процессах) и жидкий металл попадает в твердый металл, получаемый в результате плавления, переплава или сварки.

Все исследователи, занимающиеся тройной системой газ–шлак–металл при реальных металлургических процессах, определили и неоднократно доказали, что в реальных условиях такая система находится не в состоянии термодинамического равновесия, а в кинетическом режиме. В соответствии с кинетической теорией гетерогенных реакций [1] взаимодействие определяется (лимитируется) самой медленной стадией всего процесса, которая влияет на характер всего взаимодействия независимо от того, какие и как протекают другие стадии. Поэтому важно в процессе, происходящем в кинетическом режиме, определить какая же стадия является определяющей.

Мы, например, это попытались установить в случае взаимодействия азота с высокорреакционными металлами в условиях двойной системы газ–металл [2]. При этом оговаривали, что при проведении экспериментов жидкий металл кристаллизовали быстро с помощью различных методических уловок

для того, чтобы зафиксировать концентрацию азота, достигнутую в нем, а не исследовать концентрацию азота в твердом, медленно затвердевшем металле. Но если требуется рассмотреть поведение азота в трехфазной системе газ–шлак–металл, а возможности лабораторного оборудования не позволяют нам зафиксировать расплавленное состояние металла (тем более шлака), то, по-видимому, стоит обратиться к испытанному методу анализа полученных результатов экспериментов на основании достоверных литературных данных. Тем более, что так поступают многие исследователи, у которых нет возможности изучать непосредственно металл и шлак в жидком состоянии.

На пути от газовой фазы к закристаллизовавшемуся металлу азоту необходимо преодолеть несколько межфазных границ раздела: газ–жидкий шлак; жидкий шлак–жидкий металл и жидкий металл–твердый металл. Движущей силой всего процесса транспорта азота будет разность химических потенциалов в газе и твердом металле. Скорости переноса конвективными потоками в газовой и жидких фазах всегда больше, чем на диффузионных и химико-адсорбционных этапах, поэтому их можно не принимать во внимание.

Прохождение азотом межфазных границ условно делили на три стадии: диффузионный перенос атома (или иона) азота из фазы к границе раздела фаз; переход азота через границу раздела и диффузионный унос его от границы раздела. Любая из них может быть лимитирующей.



Рассмотрим последовательно каждый из этапов транспорта азота от газовой фазы к закристаллизовавшемуся металлу.

Адсорбция азота жидкими шлаками подчиняется закону Сивертса [3–5], как и в случае взаимодействия азота с жидким металлом. Это относится к шлакам различного состава и строения. Таким образом, количество растворяемого в жидком шлаке азота определяется его парциальным давлением в газовой фазе. Лимитирующей стадией в данном случае может быть либо химико-адсорбционное звено, либо диффузия азота в шлаке. Такое допущение мы делаем по аналогии с процессом взаимодействия азота с металлическими расплавами, поскольку достоверных данных о лимитирующей стадии абсорбции азота жидкими шлаками в литературе нами не найдено. Также по аналогии с системой азот–металл можно считать вероятным лимитирующим звеном диффузию азота в шлаке. Поскольку пока не установлены металлургические шлаки, имеющие высокое химическое сродство к азоту, как это зафиксировано в системах азот–высокореакционные металлы [2].

Растворенный в шлаке азот конвективными потоками переносится к межфазной поверхности жидкий шлак–жидкий металл. Переход через эту поверхность может произойти, если коэффициент распределения имеет соответствующее значение. Причем при определении значения этого коэффициента, по-видимому, необходимо учитывать не столько равновесное содержание азота в шлаке и жидком металле, как химический потенциал азота в диффузионных слоях шлака и металла, примыкающих к границе раздела шлак–жидкий металл. Переход через эту границу затруднен возникающим на ней практически во всех металлургических процессах (особенно тех, в которых для расплавления металла применяется электрический ток) барьерным поля-

ризованным слоем. Его наличие обусловлено тем, что в жидких шлаках элементы находятся в виде ионов, а в металле — в виде атомов, поэтому при обмене элементами между металлом и шлаком происходят окислительно-восстановительные реакции, приводящие к выделению либо поглощению электронов [5].

Установление лимитирующей стадии в данном случае затруднено, поскольку при исследованиях изучают всю тройную систему газ–шлак–металл и разделить процессы, происходящие на двух межфазных границах раздела, невозможно [6]. Поэтому сделать вывод о лимитирующей стадии можно только на основании умозрительных заключений. Так как в основном вязкость шлака выше вязкости металла (вязкость в некоторой степени определяет параметры молекулярной диффузии [7]), то диффузия в шлаке будет протекать медленнее, чем в металле.

Можно также предположить, что и на этой межфазной границе шлак–металл лимитирующей стадией станет диффузия азота в жидком шлаке. Некоторые исследователи считают, что только диффузионные процессы могут быть самыми медленными, не принимая во внимание, что химико-адсорбционное звено тоже не отличается большой скоростью.

Рассматривая описанные процессы с точки зрения кинетики, представим их таким образом:

газ	$\{N_2\}$ $\{N_2\}_s$	$\frac{dC}{dt} = \beta \frac{S}{V} (\{N_2\} - \{N_2\}_s);$
	$(N_2)_g$	$(N)_g = kP_{\{N_2\}_s}^{\frac{1}{2}}$
шлак	(N) $(N)_m$	$\frac{dC}{dt} = \beta \frac{S}{V} ((N)_g - (N));$ $\frac{dC}{dt} = \beta \frac{S}{V} ((N) - (N)_m);$
	$[N]_s$	$L = \frac{(N)_m}{[N]_s}$
металл	$[N]$	$\frac{dC}{dt} = \beta \frac{S}{V} ([N] - [N]_s).$

Учитывая, что диффузионные и химико-адсорбционные процессы медленнее, чем конвективные, и используя принцип неразрывности, при условии равенства коэффициентов массопередачи получим

$$(N)_g - (N) = (N) - (N)_m;$$

$$kP_{\{N_2\}}^{\frac{1}{2}} - (N) = (N) - L[N];$$

Скорость поглощения азота металлами через шлаки			
Способ плавки	Металл	Шлак	Коэффициент массопереноса, β , см/с
Сопротивлением	X18H9T	85 % CaO 15 % Al ₂ O ₃	$1,5 \cdot 10^{-4}$
»	X18H9T	70 % CaO 15 % Al ₂ O ₃ 15 % TiO ₂	$3 \cdot 10^{-4}$
»	X18H9T	30 % CaF ₂ 55 % CaO 15 % TiO ₂	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Электрошлаковая	X6ВФ	CaF ₂ –7 % Ca	$2 \cdot 10^{-3}$
Дуговая	X18Г18	15 % CaF ₂ 52 % Al ₂ O ₃ 29 % CaO 2 % SiO ₂	$2,6 \cdot 10^{-3}$
»	X18Г18	CaF ₂	$1,55 \cdot 10^{-2}$



$$[N] = \frac{2(N) - kP_{[N_2]}^{\frac{1}{2}}}{l}$$

Если полученная зависимость верна, то количество азота, растворяемое в металле, прямо пропорционально количеству азота шлака и обратно пропорционально коэффициенту распределения L .

Поскольку в изученных процессах азотирования при различных способах нагрева большая часть их является диффузионными, мы попытались рассчитать приблизительный коэффициент массопереноса азота от газовой фазы к металлу. Результаты расчетов (таблица) показали, что азотирование металлов, находящихся под шлаком, происходит со скоростью меньшей, чем в случае контактирования металлического расплава непосредственно с газовой фазой. При плавке в печи сопротивлением и электрошлаковой азотирование идет с меньшей скоростью, чем в дуговой печи, даже при добавлении в шлак металлического кальция.

Наибольшая скорость азотирования зафиксирована в случае дуговой плавки ($2,6 \cdot 10^{-3} \dots 1,55 \cdot 10^{-2}$),

а наименьшая — при плавке в печи сопротивления ($1,5 \dots 3,0$) $\cdot 10^{-4}$. Добавление в шлак металлического кальция при электрошлаковой плавке повышает скорость азотирования металла, но не позволяет увеличить ее до уровня дуговой плавки.

1. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. — М.: Иностран. лит-ра, 1948. — 583 с.
2. Кинетические особенности взаимодействия азота с высоко-реакционными металлами / Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарин, В. В. Лакомский, В. Ю. Орловский // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1994. — № 1–2. — С. 75–81.
3. Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 256 с.
4. Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1986. — 463 с.
5. Новохатский И. А. Газы в окисных расплавах. — М.: Металлургия, 1975. — 216 с.
6. Лакомский В. И. Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах. — Киев: Наук. думка, 1992. — 232 с.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1967. — 491 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 02.07.2012

INFOLine, ИА (по материалам компании)
www.advis.ru

Компания «Спецстроймонтаж-Украина»

полностью завершила возведение комплекса газоочистки завода «Днепросталь» (г. Днепропетровск).

В рамках контракта специалисты компании выполнили монтаж технологического оборудования общим весом 2750 т. В частности, специалисты «Спецстроймонтаж-Украина» осуществили монтаж газоочистки, теплообменников, станции грануляции пыли, охлаждаемых и неохлаждаемых газоходов, дымовой трубы, вентиляторов и объекта укрытия электродуговой печи. Все работы на объекте завершились в середине февраля 2012 г. Контроль над исполнением заказа осуществлял генеральный подрядчик строительства, итальянская компания DANIELI.

Установку уникального технологического оборудования комплекса газоочистки завода «Спецстроймонтаж-Украина» завершил в ноябре 2011 г. Прошедшей осенью оборудование и системы комплекса газоочистки предприятия прошли «холодные» испытания, т. е. индивидуальную проверку систем, работу оборудования в холостом режиме и продувку трубопроводов.

17 января 2012 г. начались «горячие» испытания технологического оборудования электросталеплавильного комплекса (ЭСПК) «Днепросталь», а также была успешно осуществлена первая плавка. Произведено 100 т заготовки.

После ввода в эксплуатацию завод «Днепросталь» станет крупнейшим в Восточной Европе электросталеплавильным комплексом. Планируемый объем производства в 2012 г. составит около 700 тыс. т стальной заготовки.

Завод «Днепросталь» построен по самым передовым для Украины технологиям. Здесь впервые в процессе производства стали будет применена электродуговая печь. Установленное на комплексе оборудование является уникальным для нашей страны.